ÜBER DIE EINWIRKUNG VON AMMONIAK UND METHYLAMIN AUF DAS ANHYDRID DES 1 PHENYL-3 METHYL-5 PYRAZOLONPHTALEÏNS

JOSEF EDERER.

Ueber die

Einwirkung von Ammoniak und Methylamin

auf das

Anhydrid des 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolonphtaleïns.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von dem
Assistenten an der k. Technischen Hochschule München
Diplomingenieur
Josef Ederer
aus **München.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 1. März 1913.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1913.

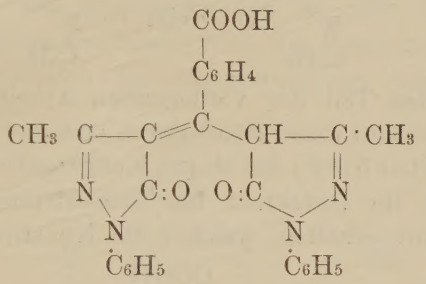
Meiner lieben Mutter gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp danke ich an dieser Stelle für das stete Interesse und für seine wertvollen Ratschläge. Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Rohde, der diese Arbeit anregte, für die tatkräftige Förderung meinen Dank auszusprechen.

Einleitung.

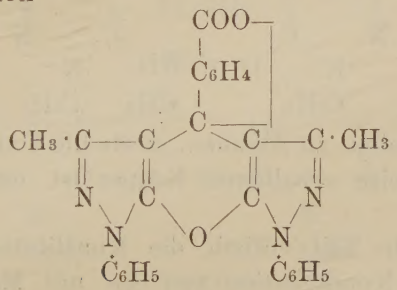
1 Phenyl — 3 Methyl — 5 Pyrazolon und Phtalsäureanhydrid kondensieren sich nach Knorr[1]) zu einem roten Körper, der nach den Untersuchungen von M. Bauer[2]) die Konstitution



besitzt.

Bauer bezeichnet den Körper mit „S_I“.

Durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid erhält man daraus einen weißen Körper, für den H. Müller[3]) die Konstitution



aufgestellt hat.

H. Müller bezeichnet den Körper mit „S_{III}“.

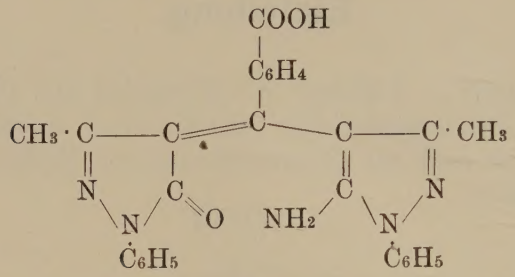
Aus dieser weißen Substanz hat H. Müller durch Kondensation mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr

[1]) L. Knorr Ann. 238, 157 (1887).

[2]) Max Bauer, Dissertation, München, techn. Hochschule.

[3]) Heinrich Müller, Dissertation, München, techn. Hochschule.

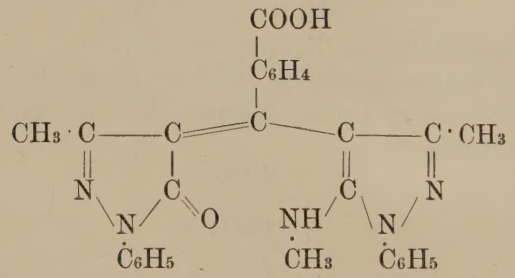
bei 110° eine Säure von roter Farbe erhalten, welche beim Erhitzen mit Nitrobenzol teils gespalten wird, teils in eine tautomere Form übergeht. Diese Säure bezeichnet Müller mit „R_I“ und nahm für sie die Konstitution



an.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die angegebene Struktur dieser Säure durch eine Synthese bewiesen.

H. Luftschitz[1]) hat durch Kondensation von S_{III} mit Methylamin im Druckrohr bei Wasserbadtemperatur eine analoge Säure erhalten, welcher die Konstitution



zukommt.

Ihr Verhalten zu Alkalien, sowie die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Körper ist im zweiten Teil ausgeführt.

Der dritte Teil enthält die Konstitutionsbestimmung des bei der Kondensation von S_{III} mit Methylamin entstehenden gelben Nebenproduktes.

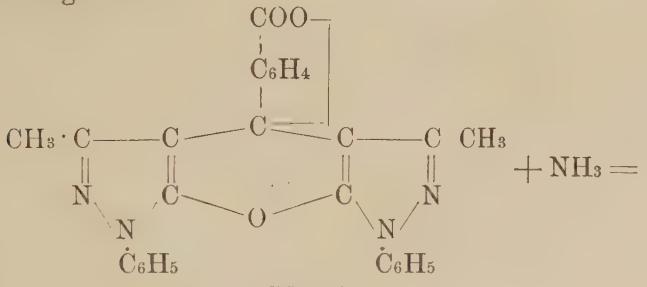
---

[1]) Heinrich Luftschitz, Dissertation, München, techn. Hochsch.

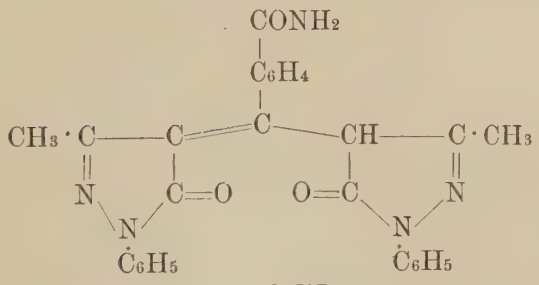
1. Teil.

In der Dissertation von H. Müller ist ein Körper beschrieben, der beim Erhitzen von S_{III} mit Ammoniak im Druckrohr bei einer Temperatur von 110° entsteht. Nach den Analysen und dem sonstigen Verhalten der Substanz besteht kein Zweifel, daß sie durch Eintritt von Ammoniak in das Molekül von S_{III} entstanden ist. Die Verbindung führt in obengenannter Dissertation die Bezeichnung „R_I".

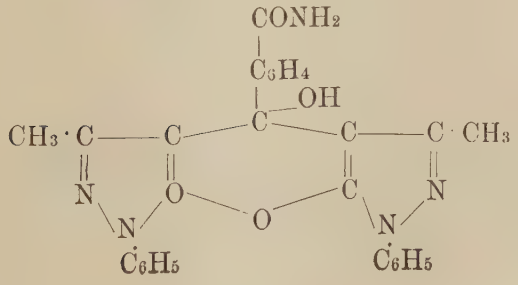
Die Möglichkeiten der Anlagerung von Ammoniak an S_{III} sind folgende:



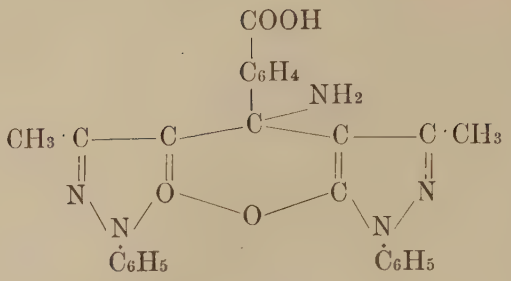
1.



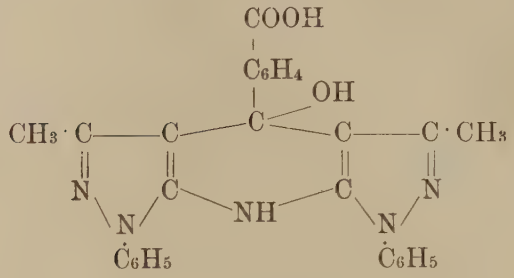
2.



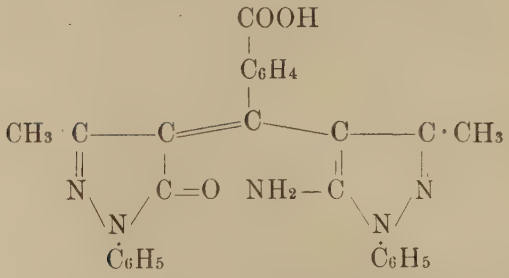
3.



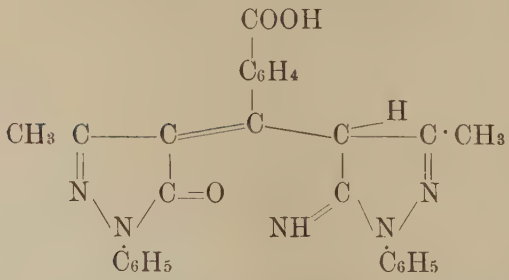
4.



5.



6.

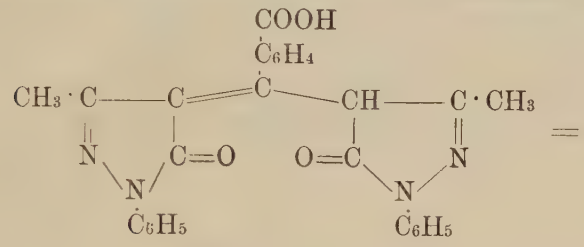


Müller vertritt die Ansicht, daß die Formeln 5 und 6, die wegen der Beweglichkeit eines H-Atoms der Amidogruppe nahe verwandt sind, die größte Wahrscheinlichkeit besitzen.

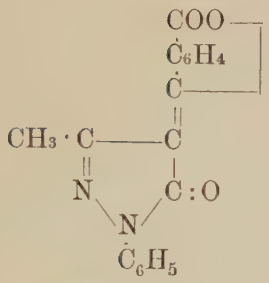
Hinreichende Beweise für ihre Richtigkeit sind aber noch nicht erbracht worden und deshalb wurde der Versuch gemacht, den Körper auf einem anderen synthetischen Weg zu gewinnen und so einen einwandfreien Beweis für die angegebenen Konstitutionsformeln zu liefern.

Der neue Weg ist durch die Spaltungsmöglichkeit von R_I mit heißem Nitrobenzol gegeben.

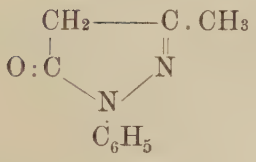
Wie nämlich S_I durch heißes Nitrobenzol gespalten wird



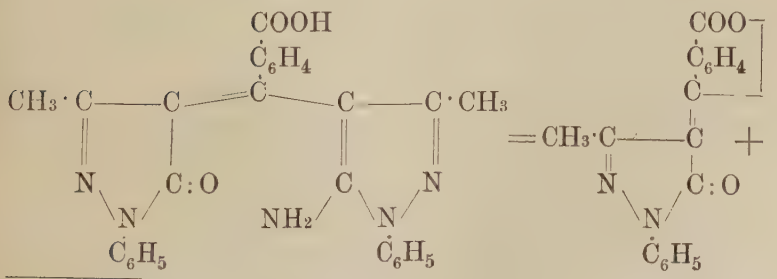
=



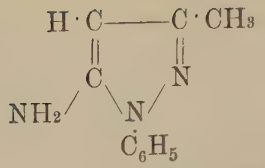
bei Bauer[1]) mit „S_{II}“ bezeichnet; +



, so scheint auch R_I nach der Gleichung



[1]) Dissertation, München, techn. Hochschule.

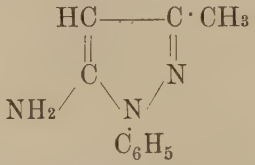


gespalten zu werden.

Von den beiden Komponenten der Verbindung R_I konnte jedoch bisher nur S_{II} erhalten werden.

Gelänge es nun, das vermutlich als zweite Komponente entstandene 1-Phenyl — 3-Methyl — 5-Amido-Pyrazol synthetisch darzustellen und durch Verschmelzen dieses Körpers mit S_{II} die Verbindung R_I zu erhalten, dann wäre die Aufgabe des Konstitutionsbeweises für R_I gelöst.

Ein Körper von der Zusammensetzung

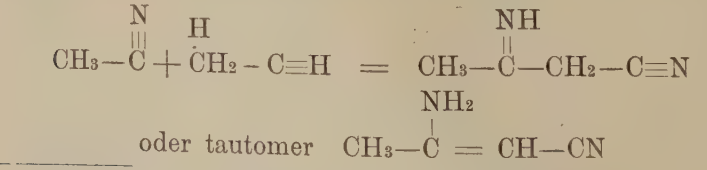


ist in der Literatur beschrieben und kann auf zwei verschiedene Arten gewonnen werden.

Der erste Weg[1]) geht vom Acetonitril aus und führt über eine Reihe von Verbindungen zum 1 Phenyl — 3 Methyl — 5 Imidopyrazol; auf dem zweiten Weg[2]) erhält man diese Verbindung direkt durch Kondensation von Antipyrinchlorid und Ammoniumkarbonat in einem Autoklaven bei 250°.

Von den beiden Methoden wurde die erste gewählt, weil die Literaturangaben dafür einen glatten Verlauf verbürgen, während bei der zweiten darauf hingewiesen ist, daß sie sich nur für die Herstellung der Substanz im Großen eignet

Der Verlauf der Reaktionen ist folgender: Acetonitril wird in absolut ätherischer Lösung unter dem Einfluß von Natrium zu Diacetonitril kondensiert.

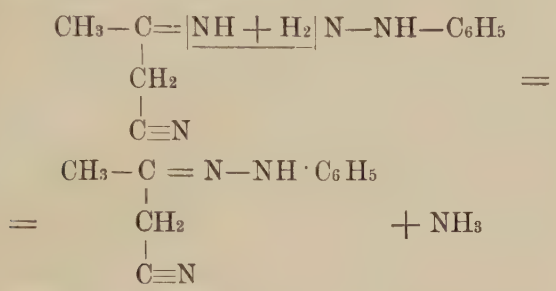


oder tautomer $CH_3-C(NH_2)=CH-CN$

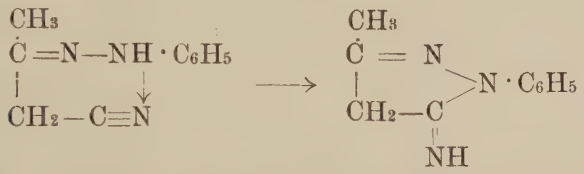
[1]) R. Walther, Journ. f. pr. Chemie B. 55, Seite 137.

[2]) Michaelis und Gunkel, Berichte 34, 723.

An dieses Diacetonitril, das je nach der Stellung des beweglichen H-Atoms der Methylengruppe als β-Imidobuttersäurenitril oder als Amidokrotonsäurenitril aufgefaßt werden kann, wird nun in essigsaurer Lösung Phenylhydrazin angelagert, wodurch unter Abspaltung von Ammoniak Cyanacetonphenylhydrazon entsteht.



Durch Kochen des Cyanacetonphenylhydrazon mit 6mal normal Salzsäure tritt das H-Atom der $-NH-C_6H_5$ Gruppe an den Stickstoff der $-CN$ Gruppe, wodurch Schluß des Pyrazolringes zustande kommt.



Das 1 Phenyl — 3 Methyl — 5 Imidopyrazol wird dann mit Hilfe von Alkali aus der salzsauren Lösung gefällt.

Ausführung.

1. Diacetonitril.

10 g Natrium wurden mit der Natriumpresse als dünnes Band in 500 ccm absoluten Äther gebracht und dazu 28 g sorgfältig getrocknetes Acetonitril gefügt. Es begann die lebhafte Entwickelung eines Gases und die Abscheidung eines weißen, pulverigen Niederschlages, welcher die Natriumstücke teilweise fest umkleidete. Anfangs mußte gekühlt werden, bald nahm aber die Heftigkeit der Reaktion ab und das Reaktionsgemisch wurde bis zur Beendigung der Einwirkung auf dem Wasserbad auf einer Temperatur von

40° gehalten. Durch öfteres Schütteln wurde der Niederschlag von den Natriumstücken entfernt.

Nach Beendigung der Reaktion, die durch den vollständigen Verbrauch des Natriums angezeigt war, wurde der Niederschlag abgenutscht, das unverbrauchte Acetonitril durch Auswaschen mit absolutem Äther entfernt und die weiße Masse dann in gewöhnlichen Äther gebracht, dem allmählich unter Umschütteln soviel Wasser zugesetzt wurde, bis eine klare Lösung entstand. Durch das Wasser wurde der Niederschlag in Alkali und Diacetonitril gespalten. Das Diacetonitril wurde vom Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers als ölige Flüssigkeit erhalten, die durch Abkühlen mit Eis zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 20 g, das sind 70% der Theorie.

2. Cyanacetonphenylhydrazon.

Es wurden 22 g Phenylhydrazin mit 12 g Eisessig und 140 ccm Wasser gemischt. In diese Lösung wurde im Laufe einer Viertelstunde 17 g Aminokrotonsäurenitril unter Umschütteln eingetragen. Zuerst entstand unter Erwärmung eine milchige Trübung, die sich bald in einen gelben, flockigen Niederschlag verwandelte. Hierauf wurde der Kolben noch eine Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt sammelte sich auf dem Boden als gelbes Öl an, das beim Erkalten zu einem Kristallkuchen erstarrte. Derselbe wurde zerkleinert, auf der Nutsche gesammelt, mit verdünnter Essigsäure und dann mit kaltem Wasser solange ausgewaschen, bis weder Niederschlag noch Waschwasser Fehling'sche Lösung reduzierten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lagen 18 g tafelförmige Kristalle vor. Das Cyanacetonphenylhydrazon zeigte den Schmelzpunkt 98—100°.

3. 1 Phenyl-3 Methyl-5 Imidopyrazol.

15 g Cyanacetonphenylhydrazon wurden mit überschüssiger 6 mal normal Salzsäure übergossen und auf dem Dampfbad bis zur klaren Lösung erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde mit NaOH-Lösung alkalisch gemacht und unter Um-

schütteln abgekühlt Das zuerst ölig ausfallende, aber bald krümelig werdende 1 Phenyl 3 Methyl-5 Imidopyrazol wurde auf der Nutsche gesammelt, in einer Reibschale mit wenig Wasser ausgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Kristalle waren prismatisch, die Ausbeute betrug 10 g, der Schmelzpunkt lag bei 116°.

Kondensation von S_{II} mit 1 Phenyl-3 Methyl-5 Imidopyrazol.

7.6 g S_{II} und 4,3 g 1 Phenyl-3 Methyl-5 Imidopyrazol (das Molekularverhältnis der beiden Substanzen) wurden erst einzeln zerkleinert und dann in einer Reibschale auf das innigste mit einander verrieben. Das Gemisch wurde in ein Erlenmayerkölbchen gebracht und dann im Ölbad auf 125° erhitzt. Bei 116° begann die Masse zu schmelzen und verwandelte sich im Laufe einer Viertelstunde in eine feste, rote, glasige Masse, die mit wenig gelblichen Schlieren durchsetzt war. Nach dem Erkalten wurde verdünnte Natronlauge zugegeben. Die Reaktionsmasse ging mit roter Farbe in Lösung, Der geringe Rückstand war unverändertes S_{II} und 1 Phenyl-3 Methyl-5 Imidopyrazol. Die beiden Körper haben sich demnach zu einer Säure kondensiert.

Nach dem Filtrieren der alkalischen Lösung wurde das Filtrat angesäuert. Der entstehende Niederschlag war voluminös und von gelber Farbe. Er wurde abgenutscht, getrocknet und dann aus Alkohol umkristallisiert.

Aus der alkoholischen Lösung hatte sich nach halbtägigem Stehen eine reingelbe Kristallmasse abgesetzt. Die stark rot gefärbte Mutterlauge wurde in ein anderes Gefäß übergegossen, die gelben Kristalle mit Alkohol gut gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge hatten sich nach zwei Tagen gut entwickelte rubinrote Kristalle in Gestalt würfelähnlicher Rhomboëder abgeschieden.

Die Kondensation hatte demnach zwei verschiedene Körper ergeben.

Es wurde zunächst der gelbe Körper untersucht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 242°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2112 g Substanz = 0,5438 g CO_2 = 70,18% C
= 0,0914 g H_2O = 4,83% H

0,1975 g Substanz lieferten bei 717 mm und 23°
27,4 ccm N = 14,72 N

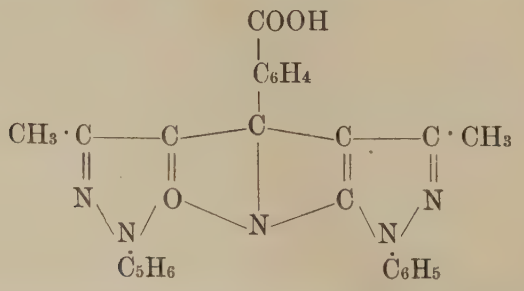
Diese Zahlen führen zu einem Körper, der dieselbe empirische Zusammensetzung wie die Säure R_I hat. Diese verlangt theoretisch:

C = 70,44% H = 4,82% N = 14,68%

H. Müller hat durch Behandeln von R_I mit heißem Nitrobenzol neben S_{II} einen Körper bekommen, der alle Eigenschaften der obigen gelben Säure besitzt und offenbar die Verkörperung der Formel 5. oder 6 darstellt. Er führt bei H. Müller die Bezeichnung „R_g". Trifft für die gelbe Säure die Formel 5 zu, dann gilt die Formel 6. für R_I oder umgekehrt.

Das Verhalten der roten Säure stimmt mit dem von R_I in jeder Beziehung überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° und steigt beim Umkristallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther auf 209°. Die aus Alkohol erhaltenen großen dunkelroten Kristalle gehen beim Umkristallisieren aus Chloroform in ein ziegelrotes Kritallpulver über, wahrscheinlich unter Verlust von Kristallalkohol.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht der Körper in eine fluoreszierende Säure über, für die H. Müller die Konstitution



angibt.

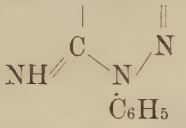
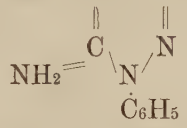
Die Analyse der aus Chloroform umkristallisierten Substanz ergab völlige Gewißheit, daß R_I vorliegt.

0,2006 g Substanz = 0,5170 CO_2 = 70,3 % C
= 0,0879 H_2O = 4,86% H
0,2212 g Substenz lieferten bei 917 mm und 22°
30,6 ccm N = 14,79% N

R_I enthält theoretisch 70,44 % C, 4,82 % H, 14,68 % N.

Das Auftreten von zwei isomeren Verbindungen wird durch die Beweglichkeit eines Methylwasserstoffatoms in dem synthetisch dargestellten Pyrazolderivat erklärt.

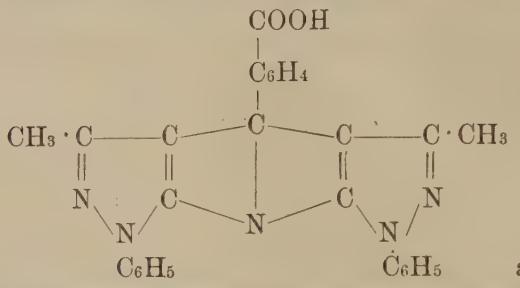
Dieser Körper reagiert nach den Literaturangaben in zwei Formen:

als Imid  und als Amid 

Bei der Kondensation mit S_{II} tritt nur ein Wasserstoffatom in Reaktion, weshalb für beide Formen gleiche Kondensationsmöglichkeit mit S_{II} vorliegt. Es müssen sich demnach zwei Isomere und zwar in annähernd gleicher Menge bilden. Dies wurde durch die Ergebnisse der Kondensation bestätigt.

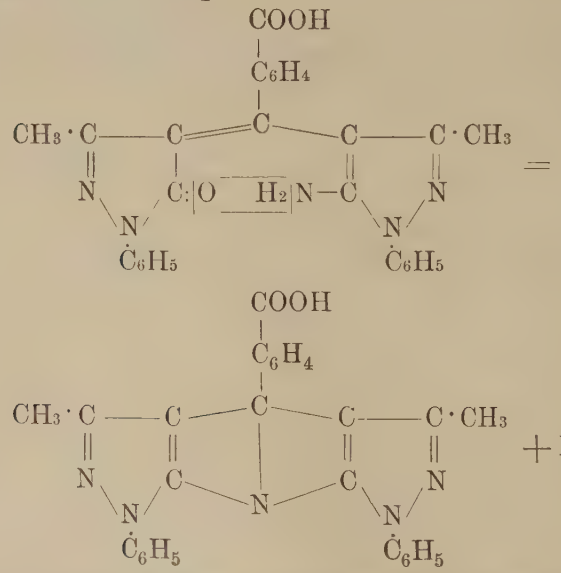
2. Teil.

Durch Erhitzen der Säure R_I mit Natriumhydroxydlösung erhielt H. Müller eine fluorescierende Säure, für welche er nach seinen Untersuchungen die Konstitution



aufstellte.

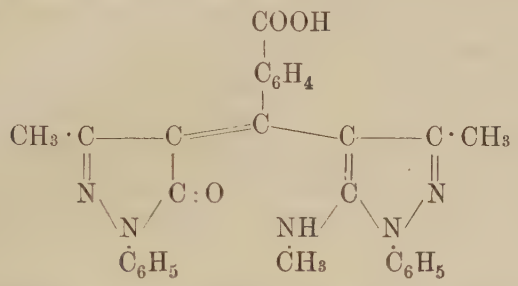
Diese Verbindung entsteht durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus der Säure R_I.



Diese Auffassung über die Bildung der fluorescierenden Säure liess erwarten, daß eine Säure, welche an Stelle der $-NH_2$ Gruppe in R_I die Gruppe $-NHR$ ($R = Alkyl$) ent-

hält, nicht mehr zur Bildung der fluorescierenden Säure befähigt sein würde, denn durch Einführung von Alkyl in die $-NH_2$ Gruppe ist eine Wasserabspaltung in obigem Sinne nicht mehr möglich.

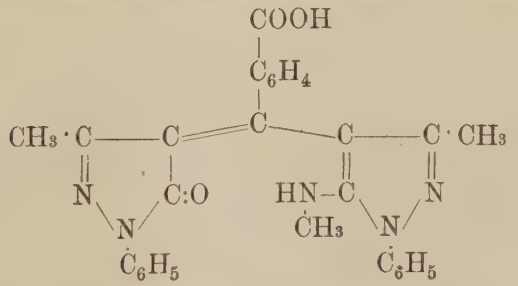
Luftschitz[1]) versuchte deshalb, durch Kondensation von S_{III} mit Methylamin analog der Kondensation von S_{III} mit Ammoniak die Verbindung



zu bekommen.

Die Kondensation wurde anfangs mit 33prozentigem alkoholischem Methylamin bei einer Temperatur von 140 bis 150° im Autoklaven ausgeführt. Der Versuch ergab aber nicht das erwartete Analoge von R_I, sondern aus der hellgelben, stark blau fluorescierenden Lösung fiel beim Ansäuern ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol alle Eigenschaften der fluorescierenden Säure zeigte.

Da dieser auffallende Verlauf möglicherweise seinen Grund in einer zu hohen Reaktionstemperatur hatte, kondensierte Luftschitz später bei Wasserbadtemperatur und konnte auf diesem Wege tatsächlich den Körper



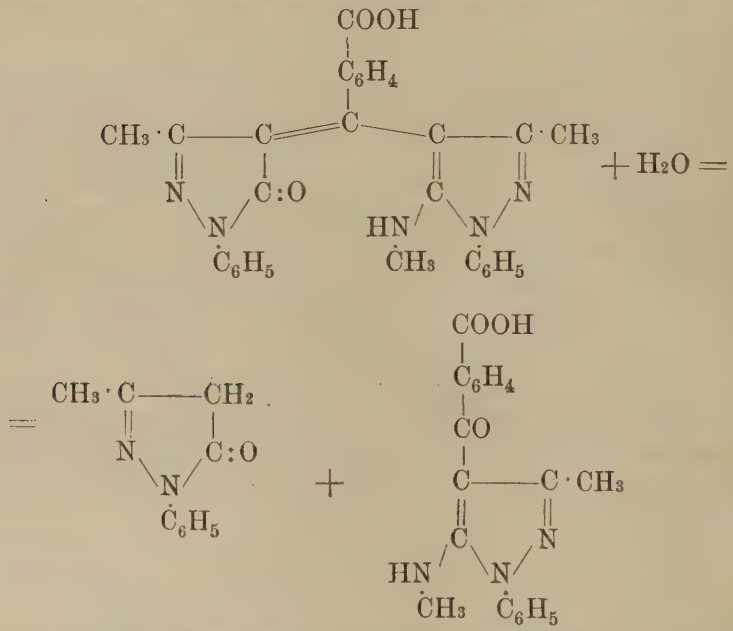
erhalten.

[1]) H. Luftschitz, Dissertation, München, techn. Hochschule.

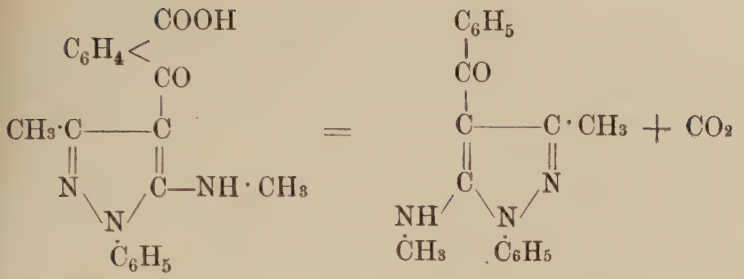
Derselbe führt im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Bezeichnung „rote Säure“.

Diese rote Säure erhitzte Luftschitz mit verdünntem, wässerigem Alkali, wobei er beobachtete, daß das dunkle Rot der Lösung allmählich in ein helles Braunrot übergeht. Fluorescenz tritt nicht auf. Auf Säurezusatz fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der aus Alkohol gut krirtallisiert und dann den Schmelzpunkt 198—199° hat.

Luftschitz hat auf Grund seiner Analysen die Ansicht ausgesprochen, daß diese rote Säure von Alkali gespalten werde und zwar in der Weise, daß der Körper an der Stelle der Doppelbindung unter Anlagerung von Wasser in Phenylmethylpyrazolon und eine neue Säure zerfällt.



Aus dieser Säure soll dann beim Erhitzen auf 190 bis 200° unter Kohlensäureabgabe ein alkaliunlöslicher Körper nach folgendem Schema entstehen:



Weil das bei der Spaltung auftretende Phenylmethylpyrazolon nicht isoliert worden war, wurde der Versuch gemacht, diesen Körper zu gewinnen.

Das Phenylmethylpyrazolon ist in verdünnten Säuren und in verdünnten Alkalien leicht löslich. In Säuren wegen seines basischen Stickstoffes, in Alkalien wegen der sauren Eigenschaft der Enolform.

Erhitzt man nun das Methylaminanlagerungsprodukt mit verdünntem Alkali auf dem kochenden Wasserbad so lange bis das tiefe Rot der Lösung in ein helles Braunrot übergegangen ist und fällt nach dem Erkalten die gebildete neue Säure mit Salzsäure, dann muß das abgespaltene Phenylmethylpyrazolon in Lösung bleiben und nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages quantitativ im sauren Filtrat vorhanden sein.

Das Phenylmethylpyrazolon wird aus saueren und alkalischen Lösungen beim Neutralisieren in der Kälte gefällt.

Das saure Filtrat wurde deshalb mit Natronlauge möglichst genau neutralisiert. Eine Fällung oder Trübung trat dabei nicht auf.

Da immerhin die zu erwartende geringe Menge Phenylmethylpyrazolon in der erheblichen Flüssigkeitsmenge gelöst sein konnte, besonders wenn man in Betracht zieht, daß eine absolute Neutralisation nicht möglich ist, wurde die Lösung auf dem Wasserbad abgedampft.

Nachdem der trockene Salzrückstand zerrieben und mit absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen wiederholt ausgezogen worden war, wurde von der Salzmasse abfiltriert und der Alkohol abdestilliert.

Der Rückstand war lediglich etwas Kochsalz und sehr wenig schmierige organische Substanz, welche sich zwar in verdünntem Alkali löste, auf Zusatz von Säure aber wieder in voluminösen Flocken ausfiel, also kein Phenylmethylpyrazolon sein konnte.

Daraufhin wurde die auf dem Filter sich befindende, angebliche Spaltsäure im Trockenschrank bei 100° und nach dem sorgfältigen Ablösen vom Filter im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Wägung ergab eine Substanzmenge von 2,9688 g. Vom Methylaminanlagerungsprodukt waren 2,9880 g verwendet worden.

Nach der Annahme von Luftschitz hätten neben 1,05 g Phenylmethylpyrazolon nur 1,94 g Spaltsäure entstehen dürfen. Tatsächlich wurden aber aus 2,9688 g Rohprodukt durch wiederholtes Kristallisieren aus Alkohol 2,1025 g mikroskopisch vollständig einheitliche Säure vom Schmelzpunkt 190—200° (unscharf wegen Entwickelung von Gasblasen) erhalten.

Dies beweist, daß die rote Säure von Alkali in einer Weise verändert wird, die mit der oben angegebenen nicht übereinstimmt.

Analysenresultate der neuen Säure:

0,2194 g Substanz = 0,5501 g CO_2 = 68,38% C
= 0,1108 g H_2O = 5,65% H

0,2373 g Substanz = 0,5940 g CO_2 = 68,27% C
= 0,1209 g H_2O = 5,69% H

0,2042 g Substanz = 0,5121 g CO_2 = 68,39% C
= 0,1030 g H_2O = 5,6 % H

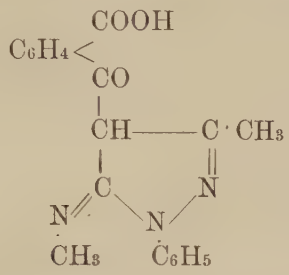
Stickstoffbestimmungen:

0,1867 g Substanz lieferten bei 713 mm und 21°
23,8 ccm N = 13,59% N

0,1909 g Substanz lieferten bei 721 mm und 23°
24,4 ccm N = 13,68% N

Luftschitz berechnete aus seinen Analysen, bei denen er 67,97 und 67,89% C
4,62 und 5,00% H sowie 12,77% N fand,

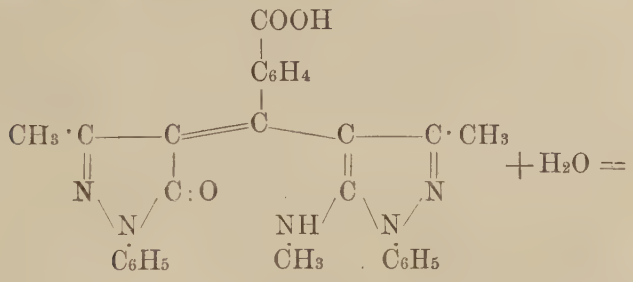
die empirische Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$ und glaubte daher eine Spaltsäure von der Struktur

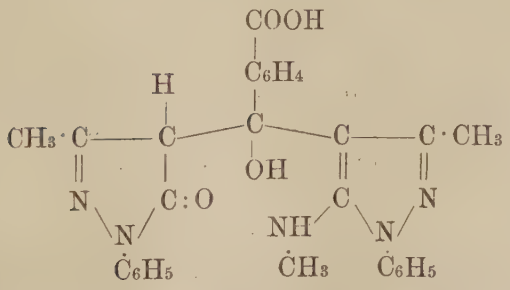


vor sich zu haben.

Die Berechnung aus den neuen Analysenzahlen führt aber zur empirischen Formel $C_{29}H_{27}N_5O_4$, oder $C_{29}H_{25}N_5O_3$ (empirische Formel der roten Säure) + H_2O.

Das Alkali hat demnach das Molekül der roten Säure nicht gespalten, sondern lediglich die Doppelbindung unter Anlagerung von einem Molekül Wasser gesprengt:





Weiterhin wurde geprüft, ob das beim Erhitzen der neuen Säure auf 196—200° auftretende Gas Kohlensäure ist, und in welcher Menge dieselbe abgegeben wird.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5731 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure in ein Erlenmayerkölbchen gebracht. Der Verschluß des Kölbchens bestand aus einem doppelt durchbohrten Kork, durch welchen zwei Glasröhren so gesteckt wurden, daß die eine bis fast auf die Oberfläche der Substanz reichte, die andere mit der unteren Fläche des Korkes abschnitt.

Das Kölbchen tauchte in ein Ölbad.

Mit Hilfe eines Aspirators wurde ein langsamer Luftstrom, der durch vorgeschaltete Waschflaschen von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit worden war, durchgeleitet. Nach Austritt aus dem Kölbchen passierte der Luftstrom einen Wasserbestimmungsapparat (weil bei einer Schmelzpunktsbestimmung das Auftreten von Feuchtigkeit bemerkt worden war), hierauf einen Kohlensäurebestimmungsapparat und trat dann in den Aspirator.

Das Ölbad wurde nun langsam erhitzt. Bei 188° begann die Säure zu schmelzen und bei 190° trat Gasentwickelung ein. Im Verlaufe der Reaktion beschlugen sich die Wände des Kölbchens und der Verbindungsröhre zu den Absorptionsapparaten mit erheblichen Feuchtigkeitsmengen.

Die Temperatur wurde zwischen 190° und 200° gehalten und solange Luft durchgesaugt, bis die Gasentwicklung beendet, die Schmelze klar und die Feuchtigkeit von den Gefäßwänden verschwunden war.

Die Zurückwägung ergab eine Gewichtszunahme von 0,0438 g beim Wasserbestimmungsapparat, von 0,0020 g beim Kohlensäurebestimmungsapparat. Die Substanz im Erlenmayerkölbchen hatte einen Gewichtsverlust von 0,0443 g erfahren.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Säure beim Erhitzen auf 190—200° keine Kohlensäure, sondern nur Wasser und zwar in einer Menge von 7,21 % abgibt.

Bezieht man diese 7,21 % auf das Molekulargewicht der Säure, dann erhält man nach der Proportion

100 : 7,2 = 509 : x (509 = Molekulargewicht der Säure)
x = 36,6, eine Zahl, welche das Molekulargewicht von 2 Molekülen Wasser ausdrückt.

Die Säure hat demnach zwei Moleküle Wasser verloren.

Die nach dem Erkalten braune, glasige Schmelze wurde nun mit wenig Alkohol ausgekocht, um die harzigen Bestandteile, die sich beim hohen Erhitzen stets bilden, zu entfernen. Die zurückbleibende, hellgelbe, undurchsichtige Masse zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 223°.

Der Körper kristallisiert in feinen, gelben Nädelchen; die alkoholische Lösung fluoresciert blau. In wässrigen Alkalien ist die Substanz unlöslich.

Die Analysen ergaben die Werte:

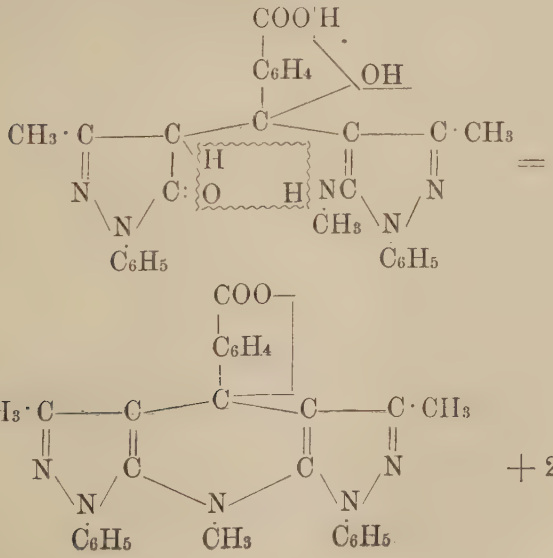
0,2127 g Substanz = 0,5740 g CO_2 = 73,51 % C
= 0,1029 g H_2O = 5,41 % H

0,2051 g Substanz = 0,5533 g CO_2 = 73,57 % C
= 0,0906 g H_2O = 4,94 % H

0,1245 g Substanz lieferten bei 720 mm und 23,5°
17,5 ccm N = 14,93 % N

Die neue Säure minus 2 H_2O enthält theoretisch 73,57 % C, 4,86 % H, 14,79 % N.

Der Wasseraustritt findet statt nach den Formeln



Es wurde nun der Versuch gemacht, dieses Lakton zu der entsprechenden Oxysäure aufzuspalten. Zu diesem Zweck wurde es eine Viertelstunde lang mit alkoholischem Kali gekocht.

Nach dem Erkalten der Lösung wurde dieselbe mit viel Wasser verdünnt. Dies verursachte keine Fällung; dagegen entstand beim Ansäuern mit Salzsäure ein voluminöser gelbweißer Niederschlag.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Körper in Form von gelblichen Nädelchen erhalten, welche durch wiederholtes Umkristallisieren etwas heller wurden. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 276°.

Dies drängte die Vermutung auf, daß Identität mit der von H. Müller aus R_I durch Kochen mit verdünntem Alkali erhaltenen fluorescierenden Säure vorliegt.

Eine vergleichende Schmelzpunktsbestimmung beider Säuren nebeneinander zeigte, daß beide Körper gleichzeitig bei 276° schmelzen.

Durch Behandeln der Säure mit Essigsäureanhydrid wurde wie bei der Säure von H. Müller eine gelbliche Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 267° erhalten.

Analysenresultate:

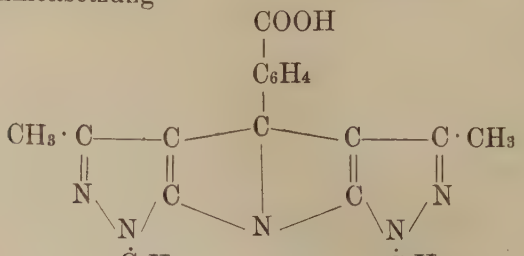
0,2157 g Substanz = 0,5780 g CO_2 = 73,08 % C
= 0,0952 g H_2O = 4,68 % H

0,2054 g Substanz = 0,5495 g CO_2 = 72,96 % C
= 0,0878 g H_2O = 4,78 % H

0,1511 g Substanz lieferten bei 711 mm und 19°
21,56 ccm N = 15,37 % N

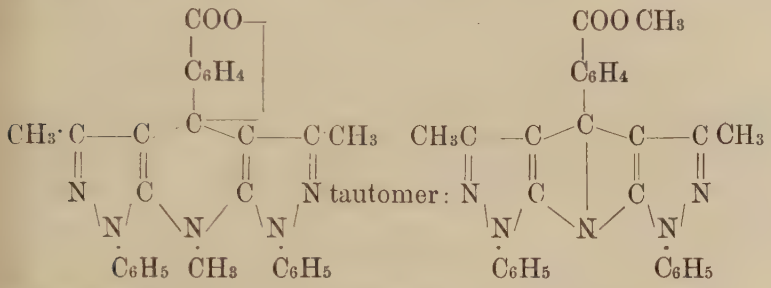
Die fluorescierende Säure von Müller verlangt nach der Theorie 73,2 % C, 4,57 % H, 15,25 % N.

Es liegt also tatsächlich die fluorescierende Säure von der Zusammensetzung



vor.

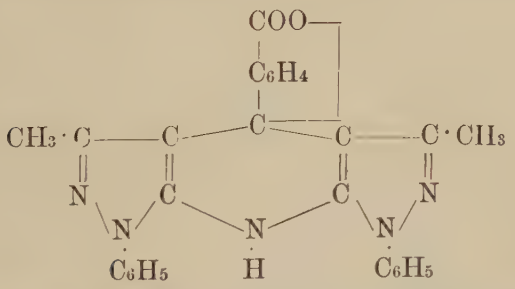
Diese Tatsache erregte den Verdacht, daß der für das oben formulierte Lakton gehaltene Körper in Wahrheit der Methylester der fluorescierenden Säure ist, welcher zur Struktur des Laktons im Verhältnis der Tautomerie steht:



Ein Vergleich mit dem von H. Müller hergestellten Methylester der fluorescierenden Säure bestätigte dies.

Man kann daher annehmen, daß die aus der roten Säure durch Wasseranlagerung entstandene Säure durch Wasseraustritt erst die Laktonform bildet, die sich dann in die tautomere Esterform umlagert.

Ähnlich gibt H. Müller auch für die fluorescierende Säure zwei Formeln an und glaubt, daß die Acetylverbindung der fluorescierenden Säure sich von deren Laktonform

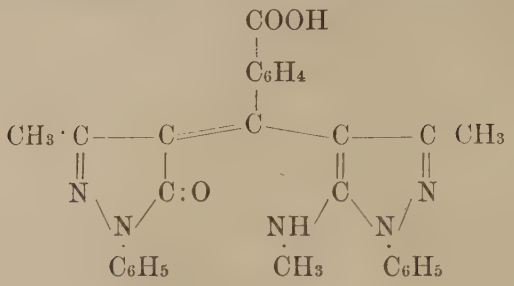


ableitet.

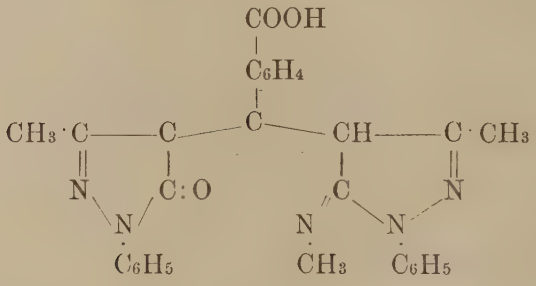
Durch das Auftreten des Esters der fluorescierenden Säure ist der Beweis geliefert, daß eine Kondensation von S_{III} mit Methylamin wirklich stattfindet.

Nach den Ergebnissen des ersten Abschnittes dieser Arbeit, wie nach dem Verhalten der roten Säure ist der Stickstoff des Methylamin an den Pyrazolonrest gebunden.

Die rote Säure ist demnach der Säure R_I analog und besitzt die Konstitution



oder tautomer



3. Teil.

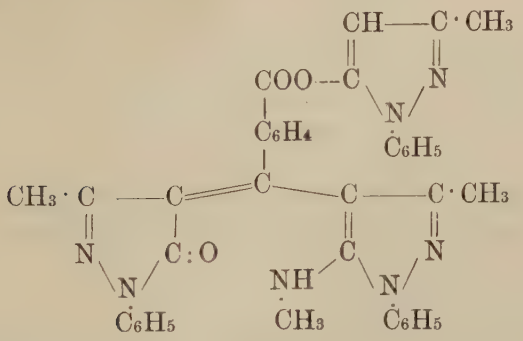
Bei der Kondensation von SIII mit Methylamin hat Luftschitz neben der roten Säure einen orangegelben, alkaliunlöslichen Körper erhalten, von dem er folgende Analysenzahlen und Werte aus Molekulargewichtbestimmungen angibt.

C = 72,16 %, 72,11 %, 72,29 %
H = 6,15 %, 5,41 %, 5,77 %
N = 15,66 %, 15,64 %.

Molekulargewichte 579 und 574.

Ferner beobachtete Luftschitz, daß die Substanz durch verdünnte Alkalien in die rote Säure und einen weißen, alkaliunlöslichen Körper vom Schmelzpunkte 210° gespalten wird.

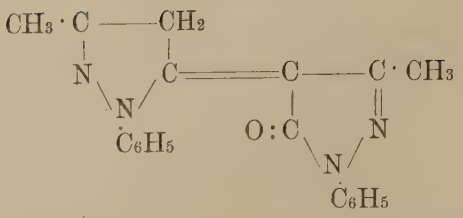
Auf Grund dieser Ergebnisse vermutet Luftschitz, daß dem gelben Körper die Konstitution



zukomme.

Die verdünnten Alkalien würden dann eine Spaltung in rote Säure und Phenylmethylpyrazolon bewirken.

Der weiße Körper wäre dann nach der Annahme von Luftschitz ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Phenylmethylpyrazolon von der Konstitution:



Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des weißen Körpers, bei denen Luftschitz 72,83 % C, 5,8 % H und 16,74 % N, sowie das Molekulargewicht 332 fand, widersprechen dem nicht, aber Sicherheit für obige Formeln ist damit noch nicht gegeben.

Im Folgenden ist die Weiterführung der Untersuchungen über den gelben und den weißen Körper beschrieben.

Gelber Körper.

Behandelt man das Reaktionsgemisch der Kondensation von S_{III} und Methylamin mit verdünntem Natriumhydroxyd, dann wird die rote Säure herausgelöst und der gelbe Körper bleibt zurück. Rote Lösung und gelber Körper werden durch Abnutschen getrennt und aus dem Filtrat durch Ansäuern die rote Säure gefällt.

Hat das Natriumhydroxyd Gelegenheit, länger auf das Reaktionsgemisch einzuwirken, wie dies im vorliegenden Fall durch die schlechte Filtrierbarkeit der Lösung leicht geschieht, dann finden Veränderungen statt, welche die weiteren Untersuchungen sehr erschweren. Einerseits wirkt nämlich das Natriumhydroxyd auf die rote Säure schon in der Kälte allmählich ein, und es finden die Vorgänge statt, welche im vorhergehenden Abschnitt dieser Arbeit beschrieben sind, andererseits spaltet das Alkali den gelben Körper in Säure und weißen Körper.

Um dies zu vermeiden, wurden Versuche mit Ammoniak und kohlensaurem Natron gemacht. Es ergab sich, daß beide Alkalien, welche sehr verdünnt angewendet wurden, die rote Säure wohl lösen, aber auf diese, wie auf den gelben Körper in der Kälte nicht verändernd einwirken. Sie sind demnach zur Trennung der beiden Körper ge-

eigneter als Natriumhydroxyd. Kohlensaures Natron verdient den Vorzug, weil seine Lösung leichter filtrierbar ist.

Der gelbe Körper wird mit Wasser nachgewaschen und kann nach dem Trocknen aus Alkohol, Aceton oder Essigäther umkristallisiert werden. Man bekommt dann die von Luftschitz beschriebenen rhombischen Lamellen von reingelber Farbe. Aus Alkohol abgeschieden sind die Kristalle größer als aus Aceton und Essigäther.

Die Elementaranalyse der aus Aceton umkristallisierten Substanz ergab folgende Werte:

0,2707 g Substanz = 0,7202 g CO_2 = 72,55 % C
= 0,1309 g H_2O = 5,36 % H
0,1832 g Substanz = 0,4882 g CO_2 = 72,67 % C
= 0,0874 g H_2O = 5,27 % H
0,1835 g Substanz = 0,4862 g CO_2 = 72,28 % C
= 0,0881 g H_2O = 5,33 % H
0,2008 g Substanz lieferten bei 710 mm und 23°
30,5 ccm N = 15,96 % N
0,2074 g Substanz lieferten bei 795 mm und 19°
30,8 ccm N = 15,80 % N

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Landsberger ergaben:

Aus Alkohol:

$$1.\ M = 11{,}5 \times \frac{100 \times 0{,}2609}{15{,}38 \times 0{,}06} = 324$$

$$2.\ M = 11{,}5 \times \frac{100 \times 0{,}4648}{14{,}76 \times 0{,}11} = 329$$

Aus Aceton:

$$1.\ M = 16{,}7 \times \frac{100 \times 0{,}3322}{28{,}36 \times 0{,}05} = 390$$

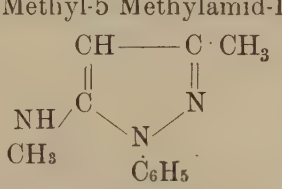
$$2.\ M = 16{,}7 \times \frac{100 \times 0{,}6604}{30{,}87 \times 0{,}09} = 384$$

Diese Zahlen, welche bei den Molekulargewichtsbestimmungen erheblich von den von Luftschitz ermittelten abweichen, können vorerst noch nicht zur Konstitutionsbestimmung benützt werden, weil die Spaltungsergebnisse des gelben Körpers mit dem gefundenen niedrigen Molekulargewicht nicht in Einklang gebracht werden können.

Verhalten des gelben Körpers zu hochsiedenden Lösungsmitteln.

Eine Probe des gelben Körpers wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Nitrobenzol langsam zum Kochen erhitzt. Es erstand erst eine rote Lösung, welche dann den charakteristischen Farbenumschlag nach Bordeaux zeigte, wie er beim Erhitzen der Nitrobenzollösungen von S_I, R_I und roter Säure auftritt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol fielen ebenso wie bei den angegebenen Lösungen rotbraune Nadeln aus Von diesen wurde abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des Rückstandes stimmte mit dem von S_{II} überein. Das Filtrat wurde zum Entfernen von Nitrobenzol mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand enthielt den weißen Körper vom Schmelzpunkt 210° und geringe Mengen Schmieren.

Dieser Versuch zeigt, daß der gelbe Körper auch hier in weißen Körper und rote Säure zerfällt. Letztere wird dann von dem heißen Nitrobenzol in S_{II} und vermutlich in das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Methylamid-Pyrazol



gespalten.

Mit Cumol oder Acetessigester als Lösungsmittel wurden dieselben Ergebnisse erhalten.

Verhalten des gelben Körpers zu Essigssäureanhydrid.

Gelber Körper wurde zwei Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert. Aus der Lösung kristallisierten zwei Körper. Der eine bestand aus derben, gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 268—269°, der andere war wieder der weiße Körper vom Schmelzpunkt 210°.

Der derbkristallisierende gelbe Körper konnte auch aus roter Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten werden.

Auch dieser Versuch zeigt, daß der gelbe Körper zuerst in rote Säure und weißen Körper gespalten wird. Essigsäureanhydrid wirkt dann auf die rote Säure unter Bildung des Körpers vom Schmelzpunkt 268—269° ein.

Bildung des gelben Körpers.

Bei der Einwirkung von Methylamin auf S_{III} im Autoklaven kann entweder gelber Körper als primäres Kondensationsprodukt entstehen, auf welches dann die alkalische Lösung spaltend einwirkt, oder es entsteht zuerst rote Säure und diese wird durch Methylamin in den gelben Körper übergeführt.

Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, weil die in der Kondensationsmasse vorhandene Menge des weißen Körpers sehr gering ist. Wäre nämlich die rote Säure durch Spaltung aus dem gelben Körper entstanden, dann müßte eine äquivalente Menge weißen Körpers nachweisbar sein, denn bei der Spaltung des gelben Körpers durch kochende Alkalien bilden sich rote Säure und weißer Körper im Verhältnis 1 : 0,88.

Um sicherzustellen, daß aus der roten Säure durch Einwirkung von Methylamin bei 100° gelber Körper entsteht, wurde rote Säure mit 12prozentigem, alkoholischem Methylamin im Einschmelzrohr vier Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Die Untersuchung der Reaktionsmasse ergab, daß dieselbe lediglich aus gelbem Körper bestand.

Rote Säure und Methylamin bilden schon in der Kälte eine Substanz, die dem gelben Körper täuschend ähnlich sieht. Dieselbe ist jedoch wasserlöslich. Beim Ansäuern der Lösung fällt rote Säure aus, die durch Umkristallisieren und Schmelzpunktsbestimmung festgestellt wurde. Es liegt demnach das Methylaminsalz der roten Säure vor.

Nach den Ergebnissen der obigen Kondensation ist

die Annahme berechtigt, daß der gelbe Körper aus der roten Säure durch Eintritt von Methylamin entsteht.

Die Berechnung der möglichen Formeln ergab aber kein Ergebnis, das mit den für den gelben Körper gefundenen Analysenwerten übereingestimmt hätte. Auch konnte bei anhaltendem Kochen des gelben Körpers mit Natronlauge kein Methylamingeruch wahrgenommen werden, obwohl rote Säure zurückgebildet wurde. Das Methylamin muß sich demnach im weißen Körper befinden, der bei der Spaltung des gelben Körpers neben roter Säure als zweite Komponente entsteht.

Weißer Körper.

Der weiße Körper wird aus dem gelben gewonnen, wenn man letzteren mit Natriumhydroxydlösung 1 : 20 kocht. Dabei beobachtet man zuerst Rotfärbung, welche nach einiger Zeit heller wird und schließlich in eine rotbraune Mißfarbe übergeht. Diese ändert sich bei weiterem Kochen nicht mehr. Man läßt nun die Lösung erkalten und filtriert. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird nach dem Trocknen zerkleinert und so oft aus Methylalkohol umkristallisiert, bis farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 205 bis 206° erhalten werden. Luftschitz gibt den Schmelzpunkt 210° an; dieser konnte aber selbst nach wiederholtem Umkristallisieren von bereits reinem weißen Körper nicht erreicht werden.

Bei den Schmelzpunktsbestimmungen wurde beobachtet, daß der Körper unter Aufblähen schmilzt und daß sich im oberen Teile des Schmelzpunktsbestimmungsröhrchens Flüssigkeitströpfchen absetzen.

Es wurde deshalb eine größere Menge des weißen Körpers geschmolzen und die entweichende Substanz in einem eisgekühlten Reagensrohr verdichtet.

Am wahrscheinlichsten war, daß die dabei erhaltene Flüssigkeit aus Methylalkohol bestand, weil der Körper aus Methylalkohol umkristallisiert wurde.

Beim Eintauchen eines glühenden, oxydierten Kupferdrahtes in die Flüssigkeit wurde dieser zu metallischem

Kupfer reduciert und es trat deutlicher Formaldehydgeruch auf. Die Vermutung wurde demnach bestätigt.

4,32 g Substanz verloren beim Schmelzen 0,16 g Gewicht; dies ist ein Verlust von 3,7 %.

Beim Trocknen im Toluolbad zeigte sich, daß der Körper selbst nach zwanzigmaligem je vierstündigem Trocknen noch nicht konstant war. Der Methylalkohol wird demnach bei 105° nur allmählich abgegeben, während er beim Schmelzen der Substanz in kurzer Zeit vollständig entweicht.

Die Analysen des auf obigem Wege gewonnenen, aus Methylalkohol umkristallisierten und im Exsiccator zur Konstanz getrockneten Körpers ergaben folgende Werte:

1. 0,2030 g Substanz = 0,5405 g CO_2 = 72,61 % C
   = 0,0964 g H_2O = 5,27 % H
2. 0,2055 g Substanz = 0,5471 g CO_2 = 72,60 % C
   = 0,0965 g H_2O = 5,21 % H
3. 0,3291 g Substanz = 0,6367 g CO_2 = 72,62 % C
   = 0,1201 g H_2O = 5,58 % H

Stickstoffbestimmung:

0,2316 g Substanz lieferten bei 718 mm und 29°
37,4 ccm N = 17,25 % N

Aus Aceton umkristallisiert wurde der Körper auf dem Toluolbade konstant.

Die Analysen des aus Aceton umkristallisierten weißen Körpers ergaben die Werte:

1. 0,2708 g Substanz = 0,7303 g CO_2 = 73,54 % C
   = 0,1418 g H_2O = 5,7 % H
2. 0,3454 g Substanz = 0,9260 g CO_2 = 73,64 % C
   = 0,1699 g H_2O = 5,46 % H
3. 0,2959 g Substanz = 0,7964 g CO_2 = 73,40 % C
   = 0,1427 g H_2O = 5,31 % H

Stickstoffbestimmung:

0,2669 g Substanz lieferten bei 717 mm und 16°
42,2 ccm N = 17,6 % N

Molekulargewichtsbestimmungen nach Landsberger:

Aus Methylalkohol umkristallisierter Körper aus Benzol bestimmt:

$$1.\ M = 26{,}7 \times \frac{100 \times 0{,}2433}{18{,}53 \times 0{,}06} = 603$$

$$2.\ M = 26{,}7 \times \frac{100 \times 0{,}6005}{18{,}5 \times 0{,}2} = 602$$

$$3.\ M = 26{,}7 \times \frac{100 \times 0{,}8271}{18{,}2 \times 0{,}2} = 594$$

Diese Bestimmungen wurden ausgeführt, bevor der Methylalkoholgehalt des weißen Körpers bekannt war.

Die für die folgenden Bestimmungen verwendete Substanz war aus Aceton umkristallisiert.

Die Bestimmungen erfolgten in absolutem Äthylalkohol:

$$1.\ M = 11{,}5 \times \frac{100 \times 0{,}4361}{10{,}58 \times 0{,}1} = 473{,}8$$

$$2.\ M = 11{,}5 \times \frac{100 \times 0{,}7479}{9{,}05 \times 0{,}27} = 500$$

$$3.\ M = 11{,}5 \times \frac{100 \times 1{,}0503}{9{,}05 \times 0{,}27} = 493{,}3$$

Aus den Analysenergebnissen des aus Aceton umkristallisierten weißen Körpers berechnet sich die empirische Formel

$$C_{29}\ H_{24}\ N_6O;$$

diese verlangt theoretisch

73,73 % C, 5,08 % H, 17,79 % N

und das Molekulargewicht 472.

Der aus Methylalkohol umkristallisierte weiße Körper verliert beim Schmelzen nach der Proportion

472 (Molekul.-Gew.) : x = 4,32 (angewandte Substanz) : 0,16 (Gewichtsverlust)

x = 17 Teile seines Molekulargewichtes.

Da die abgehende Substanz Methylalkohol ist und letzterer das Molekulargewicht 32 besitzt, enthält der weiße Körper nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol $^1/_2$ Molekül Kristallmethylalkohol.

$$C_{29}\ H_{24}\ N_6\ O + {}^1/_2\ CH_3\ OH$$

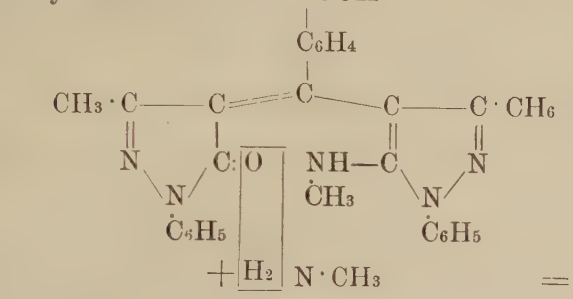
verlangt theoretisch

C = 72,58 %, H = 5,33 %, N = 17,21 %.

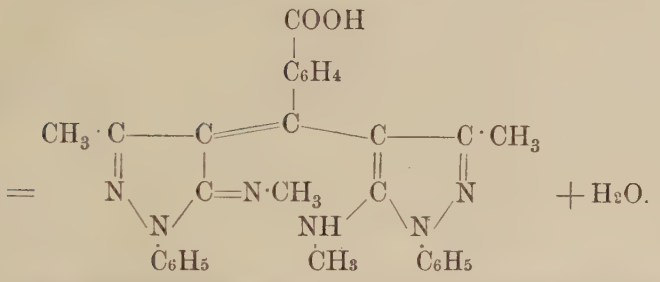
Diese Zahlen stimmen mit den gefundenen Werten überein.

Nimmt man an, daß der weiße Körper durch Eintritt von Methylamin in das Molekül der roten Säure entstanden ist, dann sind zwei Möglichkeiten gegeben:

1. Gruppe $= N \cdot CH_3$ tritt an Stelle von Sauerstoff in einen Pyrazolonrest:

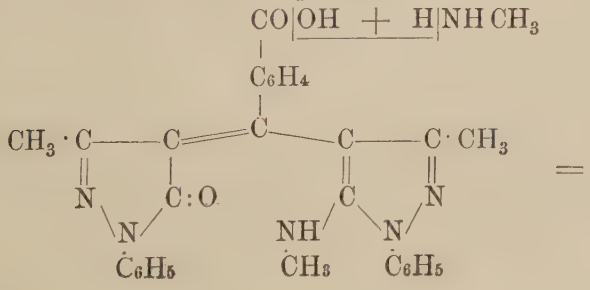


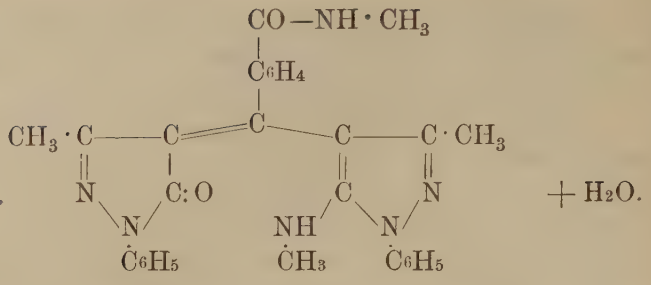
$$= \quad + H_2O.$$



Diese Auffassung wird durch die Analysenergebnisse nicht bestätigt; obige Verbindung enthält auch noch eine Carboxylgruppe, sollte demnach sauer reagieren. In Wirklichkeit zeigt sie aber durch ihre Löslichkeit selbst in verdünnten Säuren, basischen Charakter.

2. Das Methylamin hat auf die rote Säure unter Bildung substituierten Säureamides eingewirkt:



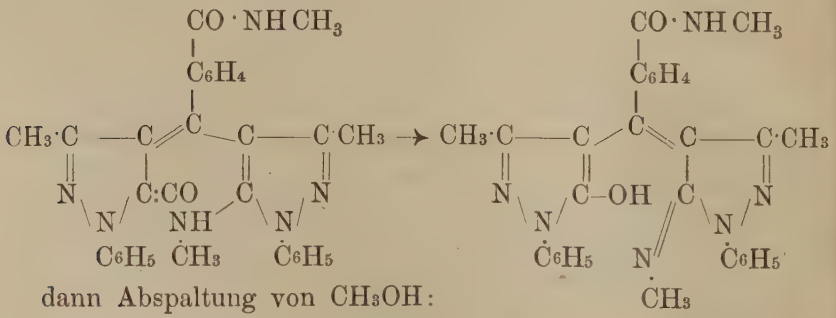


Auch auf diese Konstitution stimmen die Analysen nicht.

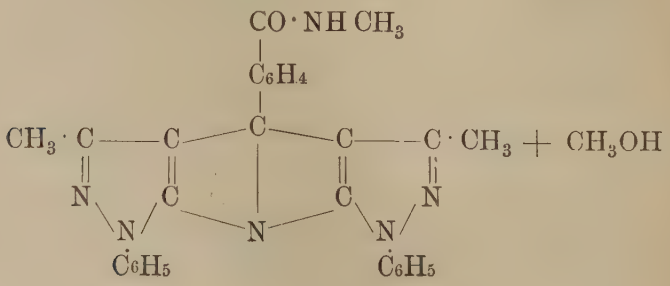
Spaltet jedoch diese Verbindung im Sinne der Ausführungen des vorangehenden Abschnittes Methylalkohol ab, dann erhält man das monomethylsubstituierte Amid der fluorescierenden Säure, und auf dieses stimmen Analysenergebnisse wie Molekulargewichte.

Die Abspaltung kann nach folgendem Schema stattfinden:

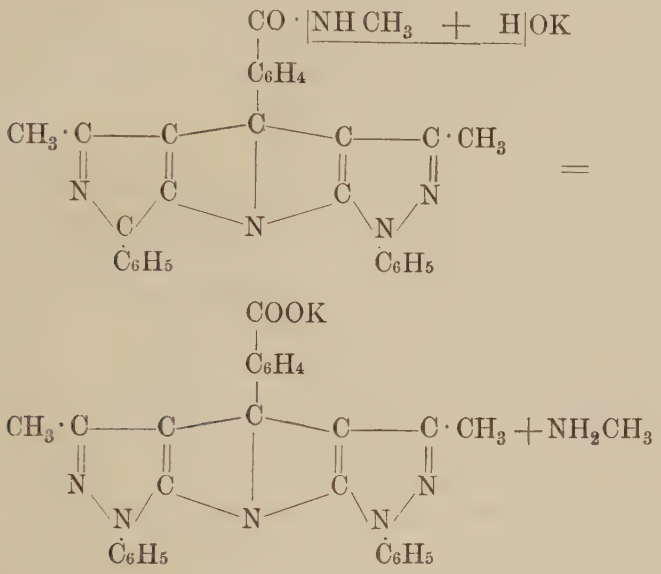
Erst Umlagerung:



dann Abspaltung von CH_3OH:



Dieses Säureamid ist sehr schwer verseifbar. Durch kochende wässrige Alkalien wird es nicht verändert. Erst beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 220° konnte es zu fluorescierender Säure und Methylamin aufgespalten werden:



Konstitution des gelben Körpers.

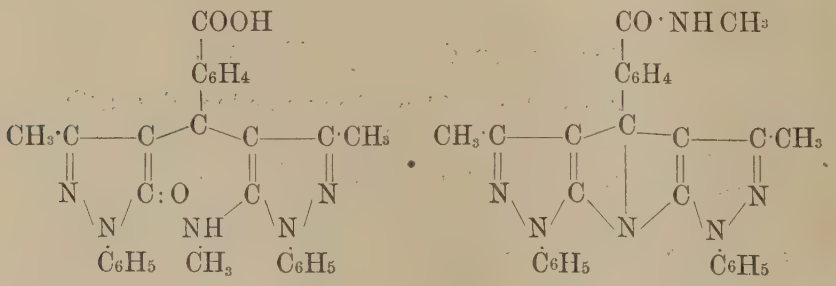
Die Struktur der beiden Komponenten des gelben Körpers, der roten Säure und des weißen Körpers ist durch vorliegende Untersuchungen aufgeklärt. Beide Verbindungen haben hohes Molekulargewicht. Dasselbe beträgt für die rote Säure 491, für den weißen Körper 472. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen des gelben Körpers wurden jedoch stets Werte unter 400 gefunden. Diese Tatsache, sowie die leichte Spaltbarkeit des gelben Körpers in seine Komponenten ließ vermuten, daß der gelbe Körper eine Molekularverbindung zwischen roter Säure und weißem Körper darstellt.

Die Lösung des gelben Körpers in Alkohol, Aceton und anderen geeigneten Lösungsmitteln deckt sich in der Farbe vollständig mit den Lösungen der roten Säure. Es ist deshalb denkbar, daß bereits in Lösung rote Säure und weißer Körper selbständig nebeneinander bestehen.

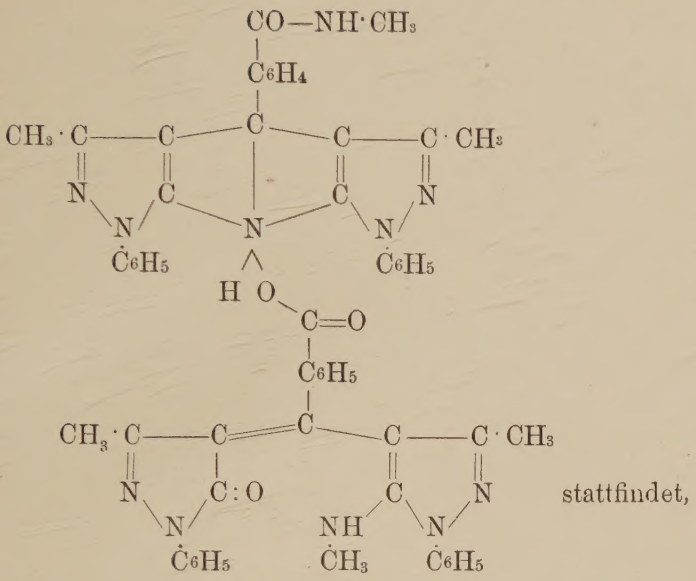
Um dies zu beweisen, wurde rote Säure und weißer Körper im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten der Lösung kristallisierte daraus der gelbe Körper aus.

Damit findet auch das Rätsel der Molekulargewichtsbestimmungen seine Lösung: Die Anzahl der Moleküle in der Bestimmungsflüssigkeit beträgt stets das Doppelte von der in Rechnung gezogenen, weil ja der gelbe Körper bereits in Lösung getrennt ist. Die Molekulargewichte der Komponenten betragen 491 und 472, das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung müßte somit die Hälfte eines Komponenten, nämlich rund 250 betragen. Daß in Wirklichkeit höhere Molekulargewichte gefunden wurden, ist nicht auffallend, weil die Dissoziation keine vollständige zu sein braucht.

Die Elementaranalysen stimmen auf einen Körper von der Zusammensetzung



Ob nun Salzbildung durch Anlagerung der roten Säure an den basischen Stickstoff des Akridinringes nach der Formel:



stattfindet,

oder Molekularverknüpfung nach der Art der Bindung zwischen Pikrinsäure und Naphtalin, beziehungsweise Chinon und Hydrochinon, muß vorerst unentschieden bleiben.

Für die erste Annahme spricht die Neutralität des gelben Körpers.

Zu Gunsten der zweiten Auffassung ließe sich sagen, daß die Carboxylgruppe bei der Größe des Moleküls und der großen Anzahl von basischem Stickstoffatomen nicht mehr zur Geltung kommen kann.